

BEST AVAILABLE COPY

107

PCT/JP03/05353

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

04.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 5月 2日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-130315  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2002-130315]

出願人 三菱重工業株式会社  
Applicant(s):

REC'D 22 AUG 2003

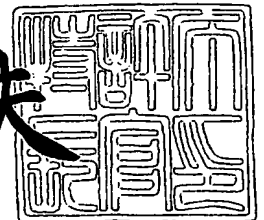
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3063170

【書類名】 特許願

【整理番号】 200201129

【提出日】 平成14年 5月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/00

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 大本 節男

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 近藤 正實

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 藤川 圭司

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 石橋 直彦

【特許出願人】

【識別番号】 000006208

【氏名又は名称】 三菱重工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078499

【弁理士】

【氏名又は名称】 光石 俊郎

【電話番号】 03-3583-7058

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100074480

【弁理士】

【氏名又は名称】 光石 忠敬

【電話番号】 03-3583-7058

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100102945

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 康幸

【電話番号】 03-3583-7058

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100120673

【弁理士】

【氏名又は名称】 松元 洋

【電話番号】 03-3583-7058

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 020318

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池システムのパージ方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料改質器及び燃料電池を有する燃料電池システムの残留物質を不活性ガスでパージする方法において、燃料改質器のバーナ排ガスに酸化還元可能な酸素吸着剤を加えて酸素を取り除くことで、前記不活性ガスを生成することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 2】 請求項 1 において、前記酸素吸着剤がクロム Cr、マンガン Mn、鉄 Fe、コバルト Co、ニッケル Ni、銅 Cu、亜鉛 Zn のいずれか 1 種または Cu/Zn 混合物など 2 種以上の組み合わせであることを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 3】 請求項 1 において、燃料改質器のバーナを動作させたまま燃料電池システムを停止し、前記酸素吸着剤により生成した不活性ガスで前記残留物質をパージし、その後、バーナを停止することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 4】 請求項 1 において、酸素を吸着した酸素吸着剤を、次のパージ時まで、余剰の改質ガスで還元することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 5】 請求項 1 において、酸素を吸着した酸素吸着剤を、次の改質運転時に改質ガスで還元することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 6】 請求項 1 において、酸素吸着剤を燃料改質器の外部に設置することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 7】 請求項 1 において、酸素吸着剤を燃料改質器の改質触媒層と CO 変成触媒層との間に設置することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 8】 燃料改質器及び燃料電池を有する燃料電池システムの残留物質を不活性ガスでパージする方法において、燃料改質器のバーナ排ガスを酸素吸収液に通して酸素を取り除くことで、前記不活性ガスを生成することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 9】 請求項 8 において、前記酸素吸収液が  $\text{NaSO}_3$  であることを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 10】 請求項 8 において、燃料改質器のバーナを動作させたまま燃料電池システムを停止し、前記酸素吸収液により生成した不活性ガスで前記残留物質をパージし、その後、バーナを停止することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 11】 請求項 8 において、酸素を吸収した酸素吸収液を定期的に新しい酸素吸収液に交換することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 12】 燃料改質器及び燃料電池を有する燃料電池システムの残留物質を不活性ガスでパージする方法において、燃料電池のアノード排ガスをアミン水溶液に通して  $\text{CO}_2$  を吸収させ、その後、アミン水溶液を加熱して  $\text{CO}_2$  を取り出すことで、 $\text{CO}_2$  を前記不活性ガスとすることを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 13】 請求項 12 において、燃料電池システムの運転中に、アノード排ガスをアミン水溶液に通してアノード排ガス中に含まれる  $\text{CO}_2$  を吸収させ、燃料電池システムの停止時に、 $\text{CO}_2$  を吸収したアミン水溶液を加熱することで  $\text{CO}_2$  を取り出すことを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 14】 請求項 12 において、燃料電池システムの停止時に、前記残留物質を水蒸気でパージし、水蒸気によるパージの終了後に燃料改質器のバーナに空気のみ流し、燃料改質器の温度を水蒸気によるパージ終了時よりも下げ、次いで、前記残留物質を不活性ガスでパージすることを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 15】 請求項 12 において、アミン水溶液に通したガスをアミン水溶液に通さなかった残りのアノード排ガスに戻すことを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 16】 請求項 12 において、アミン水溶液から取り出した  $\text{CO}_2$  中の水分を回収し、アミン水溶液に戻すことを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 17】 請求項 1 または 8 または 12 において、前記残留物質を、

まず水蒸気でパージし、次いで前記不活性ガスでパージすることを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 18】 請求項 17 において、水蒸気で前記残留物質をパージする際、機内の酸化を防止するに足る微量だけ、改質対象の燃料を水蒸気に混入させることを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 19】 請求項 1 または 8 または 12 において、燃料電池システムを起動する際、最初は、燃料改質器のバーナのみ動作させて燃料改質器を昇温させ、燃料改質器の昇温途中で、水蒸気に機内の酸化を防止するに足る微量だけ改質対象の燃料を混入させ、燃料改質器の昇温完了後、改質対象の燃料を燃料電池の動作に応じて供給することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 20】 燃料改質器と燃料電池を具備する燃料電池システムにおいて、酸化還元可能な酸素吸着剤を含み、この酸素吸着剤により燃料改質器のバーナ排ガスから酸素を取り除く不活性ガス生成手段を具備することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 21】 請求項 20 において、前記酸素吸着剤がクロム Cr、マンガン Mn、鉄 Fe、コバルト Co、ニッケル Ni、銅 Cu、亜鉛 Zn の 1 種または Cu/Zn など 2 種以上の組み合わせであることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 22】 請求項 20 において、酸素を吸着した酸素吸着剤を還元する手段を具備することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 23】 請求項 20 において、酸素吸着剤が燃料改質器の外部に設置されていることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 24】 請求項 20 において、酸素吸着剤を燃料改質器の改質触媒層と CO 変成触媒層との間に設置されていることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 25】 燃料改質器と燃料電池を具備する燃料電池システムにおいて、酸素吸収液を含み、この酸素吸収液により燃料改質器のバーナ排ガスから酸素を取り除く不活性ガス生成手段を具備することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 26】 請求項 25 において、前記酸素吸収液が  $\text{NaSO}_3$  であることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 27】 燃料改質器と燃料電池を具備する燃料電池システムにおいて、アミン水溶液及びこのアミン水溶液を加熱する加熱手段を含み、前記アミン水溶液で燃料電池のアノード排ガスから  $\text{CO}_2$  を吸収し、前記加熱手段でアミン水溶液を加熱して  $\text{CO}_2$  を採り出す不活性ガス生成手段を具備することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 28】 請求項 27 において、アミン水溶液に通したガスをアミン水溶液に通さなかった残りのアノード排ガスに戻す手段を具備することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 29】 請求項 27 において、アミン水溶液から取り出した  $\text{CO}_2$  を冷却して水分を回収する手段と、回収した水分をアミン水溶液に戻す手段を具備することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 30】 請求項 20 または 25 または 27 において、前記残留物質を水蒸気、次いで不活性ガスでパージするパージ手段を具備することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 31】 請求項 30 において、機内の酸化を防止するに足りる微量だけ改質対象の燃料を水蒸気に混入させる手段を具備することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 32】 請求項 27 において、水蒸気によるパージの終了後から不活性ガスによるパージの開始までの間に燃料改質器のバーナに空気のみ流し、燃料改質器の温度を水蒸気によるパージ終了時よりも下げる手段を具備することを特徴とする燃料電池システム。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は燃料電池システム内に残留する可燃性ガスや水分を不活性ガスでパージし排除する技術に関する。

##### 【0002】

**【従来の技術】**

燃料電池システムは主として燃料改質器と燃料電池から構成され、分散電源として注目されている。燃料改質器は都市ガス等の燃料を水素リッチなガス（以下、改質ガス）に変え、燃料電池に与える。燃料電池は改質ガスと空気等の酸素含有ガスとの化学反応により電気を発生する。

**【0003】**

このような燃料電池システムを停止した場合、燃料改質器や配管など、燃料電池システム内の各所に可燃性ガス（ $H_2$ 、 $CO$ 、 $CH_4$  など）や水分が残留する。残留した可燃性ガスをそのままにしておくと漏洩の可能性がある。また、残留した水分をそのままにしておくと、冷却により凝縮して触媒に結露し、起動時に触媒が乾燥し、結露と乾燥の繰り返しで触媒が劣化する可能性がある。そこで、燃料改質器内に不活性ガスを充填して残留した可燃性ガスや水分を予めパージしておく必要がある。以下、燃料電池システム内に残留する可燃性ガス及び水分を、残留物質と総称する。

**【0004】**

残留物質をパージする方法として、以下に示す従来の技術(1)(2)(3)が知られている。

- (1) 特開 2000-277137 号公報では、空気を原料（あるいは改質ガス）と燃焼反応させることで、窒素及び  $CO_2$  が主成分となった不活性ガスを製造する。製造した不活性ガスをタンクに貯蔵しておき、パージ時にタンクから取り出して燃料改質器内に充填し、残留物質をパージする。
- (2) 特開 2000-277138 号公報では、発電用燃料電池とは別に、不活性ガス生成用の第 2 燃料電池を用意しておき、この第 2 燃料電池により、改質ガスと空気（あるいは発電用燃料電池のカソードから排出される排空気）とで発電すると同時に、空気中の酸素を消費させることで、窒素リッチな（酸素濃度が低い）不活性ガスを製造し、燃料改質器内の残留物質をパージする。
- (3) 特開 2001-277137 号公報では、不活性ガスを用いず、多量の空気を燃料改質器内に導入することで、残留物質を空気で直接パージする。

**【0005】**



**【発明が解決しようとする課題】**

しかし、従来の技術(1)のように、空気と原料または改質ガスを燃焼させても、不活性ガスの酸素濃度を完全にゼロにするのは困難であり、却って、パージにより酸素が燃料電池システム内に残留することになる。その理由は、空気中の酸素をなくすには過剰の原料や改質ガスが必要（空気比 $<1.0$ ）であり、不活性ガス中に可燃性ガスが残留してしまい、逆に、可燃性ガスを残留させない空気比 $\geq 1.0$ の条件では、酸素が残留してしまうからである。また、従来の技術(2)のように、不活性ガス生成用の第2燃料電池を用いても、不活性ガスの酸素濃度を完全にゼロにするのは困難であり、やはり、パージによって酸素が燃料電池システム内に残留することになる。その理由は、燃料電池の反応では空気中の酸素を濃度ゼロまで消費させるのが不可能なためである。従来の技術(3)では、パージによって、酸素を多量に含む空気がそのまま、燃料改質器内に残留する。

**【0006】**

このように、酸素を含有する不活性ガスで改質器内をパージすると、ガス中の酸素がCO変成反応に用いられるLTS触媒等の劣化原因となる。特に、燃料電池システムが分散電源として種々の場所に設置され、日々起動と停止を繰り返される可能性が高いことを考えると、不活性ガスの酸素濃度は極力低いことが望まれる。

**【0007】**

また、従来の技術(1)では不活性ガスの貯蔵タンクを余分に必要とし、従来の技術(2)では不活性ガス生成用の燃料電池を余分に必要とするため、燃料電池システムのコンパクト化に悪影響を及ぼし、かつ、コストアップにつながる。これは、燃料電池システムを分散電源として多くの場所に設置する場合、不利である。

**【0008】**

本発明は上述した従来の技術(1)(2)(3)の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、燃料電池システム内に酸素を残留させることなくパージを行うことができる技術を提供することである。

**【0009】**

**【課題を解決するための手段】**

上記課題を解決する第1発明～第32発明のうち、第1発明～第19発明は燃料電池システムのパージ方法であり、第20発明～第32発明は燃料電池システムである。

**【0010】**

第1発明の燃料電池システムのパージ方法は、燃料改質器及び燃料電池を有する燃料電池システムの残留物質を不活性ガスでパージする方法において、燃料改質器のバーナ排ガスに酸化還元可能な酸素吸着剤を加えて酸素を取り除くことで、前記不活性ガスを生成することを特徴とする。

第2発明は、第1発明において、前記酸素吸着剤がクロムCr、マンガンMn、鉄Fe、コバルトCo、ニッケルNi、銅Cu、亜鉛Znのいずれか1種またはCu/Zn混合物など2種以上の組み合わせであることを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第3発明は、第1発明において、燃料改質器のバーナを動作させたまま燃料電池システムを停止し、前記酸素吸着剤により生成した不活性ガスで前記残留物質をパージし、その後、バーナを停止することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第4発明は、第1発明において、酸素を吸着した酸素吸着剤を、次のパージ時までに、余剰の改質ガスで還元することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第5発明は、第1発明において、酸素を吸着した酸素吸着剤を、次の改質運転時に改質ガスで還元することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第6発明は、第1発明において、酸素吸着剤を燃料改質器の外部に設置することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第7発明は、第1発明において、酸素吸着剤を燃料改質器の改質触媒層とCO変成触媒層との間に設置することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

**【0011】**

第 8 発明の燃料電池システムのパージ方法は、燃料改質器及び燃料電池を有する燃料電池システムの残留物質を不活性ガスでパージする方法において、燃料改質器のバーナ排ガスを酸素吸収液に通して酸素を取り除くことで、前記不活性ガスを生成することを特徴とする。

第 9 発明は、第 8 発明において、前記酸素吸収液が  $\text{NaSO}_3$  であることを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第 10 発明は、第 8 発明において、燃料改質器のバーナを動作させたまま燃料電池システムを停止し、前記酸素吸収液により生成した不活性ガスで前記残留物質をパージし、その後、バーナを停止することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第 11 発明は、第 8 発明において、酸素を吸収した酸素吸収液を定期的に新しい酸素吸収液に交換することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

#### 【0012】

第 12 発明の燃料電池システムのパージ方法は、燃料改質器及び燃料電池を有する燃料電池システムの残留物質を不活性ガスでパージする方法において、燃料電池のアノード排ガスをアミン水溶液に通して  $\text{CO}_2$  を吸収させ、その後、アミン水溶液を加熱して  $\text{CO}_2$  を取り出すことで、 $\text{CO}_2$  を前記不活性ガスとすることを特徴とする。

第 13 発明は、第 12 発明において、燃料電池システムの運転中に、アノード排ガスをアミン水溶液に通してアノード排ガス中に含まれる  $\text{CO}_2$  を吸収させ、燃料電池システムの停止時に、 $\text{CO}_2$  を吸収したアミン水溶液を加熱することで  $\text{CO}_2$  を取り出すことを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第 14 発明は、第 12 発明において、燃料電池システムの停止時に、前記残留物質を水蒸気でパージし、水蒸気によるパージの終了後に燃料改質器のバーナに空気のみ流し、燃料改質器の温度を水蒸気によるパージ終了時よりも下げ、次いで、前記残留物質を不活性ガスでパージすることを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第 15 発明は、第 12 発明において、アミン水溶液に通したガスをアミン水溶

液に通さなかった残りのアノード排ガスに戻すことを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第16発明は、第12発明において、アミン水溶液から取り出したCO<sub>2</sub>中の水分を回収し、アミン水溶液に戻すことを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

#### 【0013】

第17発明は、第1発明または第8発明または第12発明において、前記残留物質を、まず水蒸気でパージし、次いで前記不活性ガスでパージすることを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第18発明は、第17発明において、水蒸気で前記残留物質をパージする際、機内の酸化を防止するに足りる微量だけ、改質対象の燃料を水蒸気に混入させることを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第19発明は、第1発明または第8発明または第12発明において、燃料電池システムを起動する際、最初は、燃料改質器のバーナのみ動作させて燃料改質器を昇温させ、燃料改質器の昇温途中で、水蒸気に機内の酸化を防止するに足りる微量だけ改質対象の燃料を混入させ、燃料改質器の昇温完了後、改質対象の燃料を燃料電池の動作に応じて供給することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

#### 【0014】

第20発明の燃料電池システムは、燃料改質器と燃料電池を具備する燃料電池システムにおいて、酸化還元可能な酸素吸着剤を含み、この酸素吸着剤により燃料改質器のバーナ排ガスから酸素を取り除く不活性ガス生成手段を具備することを特徴とする。

第21発明は、第20発明において、前記酸素吸収剤がクロムCr、マンガンMn、鉄Fe、コバルトCo、ニッケルNi、銅Cu、亜鉛Znの1種またはCu/Znなど2種以上の組み合わせであることを特徴とする燃料電池システムである。

第22発明は、第20発明において、酸素を吸着した酸素吸着剤を還元する手段を具備することを特徴とする燃料電池システムである。

第23発明は、第20発明において、酸素吸着剤が燃料改質器の外部に設置されていることを特徴とする燃料電池システムである。

第24発明は、第20発明において、酸素吸着剤を燃料改質器の改質触媒層とCO変成触媒層との間に設置されていることを特徴とする燃料電池システムである。

#### 【0015】

第25発明の燃料電池システムは、燃料改質器と燃料電池を具備する燃料電池システムにおいて、酸素吸収液を含み、この酸素吸収液により燃料改質器のバーナ排ガスから酸素を取り除く不活性ガス生成手段を具備することを特徴とする。

第26発明は、第25発明において、前記酸素吸収液がNaSO<sub>3</sub>であることを特徴とする燃料電池システムである。

#### 【0016】

第27発明の燃料電池システムは、燃料改質器と燃料電池を具備する燃料電池システムにおいて、アミン水溶液及びこのアミン水溶液を加熱する加熱手段を含み、前記アミン水溶液で燃料電池のアノード排ガスからCO<sub>2</sub>を吸収し、前記加熱手段でアミン水溶液を加熱してCO<sub>2</sub>を採り出す不活性ガス生成手段を具備することを特徴とする。

第28発明は、第27発明において、アミン水溶液に通したガスをアミン水溶液に通さなかった残りのアノード排ガスに戻す手段を具備することを特徴とする燃料電池システムである。

第29発明は、第27発明において、アミン水溶液から取り出したCO<sub>2</sub>を冷却して水分を回収する手段と、回収した水分をアミン水溶液に戻す手段を具備することを特徴とする燃料電池システムである。

#### 【0017】

第30発明は、第20発明または第25発明または第27発明において、前記残留物質を水蒸気、次いで不活性ガスでパージするパージ手段を具備することを特徴とする燃料電池システムである。

第31発明は、第30発明において、機内の酸化を防止するに足る微量だけ改質対象の燃料を水蒸気に混入させる手段を具備することを特徴とする燃料電池

システムである。

第32発明は、第27発明において、水蒸気によるパージの終了後から不活性ガスによるパージの開始までの間に燃料改質器のバーナに空気のみ流し、燃料改質器の温度を水蒸気によるパージ終了時よりも下げる手段を具備することを特徴とする燃料電池システムである。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しながら説明する。

#### 【0019】

##### 〔第1の実施の形態：酸素吸着剤使用〕

図1に、本発明の第1の実施の形態に係る燃料電池システムを示す。図1において、燃料電池システムは燃料改質器1と、CO変成触媒器2と、PROX触媒器3と、燃料電池4と、酸素吸着剤を使用した不活性ガス生成装置5Aを備えている。

#### 【0020】

燃料6の改質は、主として、燃料改質器1において、燃料と水蒸気を混合して改質触媒層7に流通させ、水蒸気改質反応を起こさせることにより行われる。燃料6としては都市ガスやLPG（液化プロパンガス）、DME（ジメチルエタノール）、灯油などが使用され、メイン弁8とサブ弁9を介して、燃料改質器1に供給される。水蒸気改質反応は吸熱反応であるため、熱源としてバーナ10が燃料改質器1に備えられる。燃料改質器1には水11が弁12を介して供給され、バーナ10の熱を利用した蒸発器（図示省略）により水12から水蒸気が生成される。バーナ10には、燃料6の一部が弁13を介して、また、空気14がポンプ15を介して供給される。

#### 【0021】

CO変成触媒器2は、CO変成触媒層を用いてCO変成（COシフトともいう）反応により水蒸気とCO（一酸化炭素）から水素を生成するものであり、燃料改質器1で水蒸気改質反応により生成したCOを活用して改質効率を上げるために用いられる。CO変成触媒には、比較的高温側で作動するHTS（高温シフト

触媒)と比較的高温側で作動するLTS(低温シフト触媒)があるが、LTSのみが使用される場合と、HTSとLTSの両方が使用される場合がある。

#### 【0022】

PROX触媒器3は、PROX触媒層を用いて選択酸化(PReferable OXidization)により、毒物質であるCOをCO<sub>2</sub>(炭酸ガス)に変えるものであり、改質ガス16中のCO濃度を極力下げるために用いられる。

#### 【0023】

燃料改質器1、CO変成触媒器2及びPROX触媒器3を順に通って燃料6から改質された改質ガス16は、弁17を介して、燃料電池4のアノード18に供給される。燃料電池4のカソード19には空気20がポンプ21を介して供給される。

#### 【0024】

燃料電池4から排出されるアノード排ガス(使用後の余剰の改質ガス)22は燃料改質器1に戻されて回収され、例えば、バーナ用燃料としてリサイクルされる。また、未使用の余剰の改質ガス23も回収され、弁24を介して燃料改質器1に戻され、例えばバーナ用燃料としてリサイクルされる。

#### 【0025】

燃料改質器1から排気されるバーナ排ガス25と、燃料電池4から排出されるカソード排空気26は、システム排ガス路27に排出される。

#### 【0026】

不活性ガス生成装置5Aは主として、酸化還元が繰り返し可能な酸素吸着剤28で構成される。本第1の実施の形態では、酸素吸着剤28は燃料改質器1とCO変成触媒器2とPROX触媒器3とを含む燃料改質器全体の外部に設置されている。酸素吸着剤28は適宜な容器に充填されており、バーナ排ガス路29から弁30aと管路30bを介してバーナ排ガス25の一部または全量が取り込まれ、容器入口から酸素吸着剤28に加えられる。酸素吸着剤28の容器出口は、管路31と弁32を介して燃料改質器1に接続されている。

#### 【0027】

酸素吸着剤28としては、酸化還元が可能なものであれば何でも使用可能であ

り、Cr (クロム)、Mn (マンガン)、Fe (鉄)、Co (コバルト)、Ni (ニッケル)、Cu (銅)、Zn (亜鉛) のいずれか1種、例えば金属銅 (Cu) を使用することができる。または、これらCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Znの2種以上を組み合わせもの、例えばCu/Zn混合物を使用することができる。CuやCu/Znの他、LTS触媒と類似の物質も使用することができる。Cu/Zn混合物などのLTS触媒は酸化還元を繰り返すとCO変成機能は劣化するが、酸化還元機能自体の劣化はない。

#### 【0028】

酸素吸着剤28としてCuを用いる場合、 $Cu + 1/2 O_2 \rightarrow CuO$ なる酸化反応 (常温) で、酸素がバーナ排ガス25から吸着されて除去される。また、 $CuO + H_2$  雰囲気  $\rightarrow Cu$  なる還元反応 (約200°C) で、CuOがCuに還元される。

#### 【0029】

酸素吸着剤28には電気等によるヒータ33が付設され、弁30aと酸素吸着剤28の容器入口との間の管路30bには、凝縮器34とポンプ35が順に接続されている。また、アノード排ガス路36から弁37aと管路37bを介して、未使用または使用後の余剰の改質ガス23、22を弁30aの下流側にて管路30bに供給可能にしている。

#### 【0030】

更に、アノード排ガス路36には、未使用の余剰改質ガス23を回収する部分より下流側にて、弁38が設けられている。また、この弁38より上流側にて、弁39aと管路39bが設けられている。アノード排ガス路36はこの弁39aと管路39bを通して、システム排ガス路27に接続されている。

#### 【0031】

燃料電池システムの起動時には、下記の手順をとる。

(1) 最初は、燃料改質器1を空焚きして昇温させる。つまり、弁13を開き、ポンプ15を作動させて、燃料改質器1のバーナ10のみ動作させる。メイン弁8、サブ弁9、弁12、弁30a及び弁32は閉じ、凝縮器34及びポンプ35は停止しておく。弁17、弁24、弁37a、弁38、弁39a及びポンプ21に



については基本的には不問であるが、ここでは、弁17、24、37a、38、39aも閉じ、ポンプ21も停止しておくものとする。

(2) 燃料改質器1の昇温途中は、弁12を開いて水蒸気を燃料改質器1内に流し、燃料改質器1の昇温を促進する。その際、水蒸気で機内が酸化されるのを防止するため、サブ弁9を開き、機内の酸化防止に足りる微量だけ燃料6を水蒸気に混入させる。また、弁17と弁39aを開き、水蒸気をアノード排ガス路36からシステム排ガス路27に排出する。

(3) 燃料改質器1の昇温が完了したら、メイン弁8を開き、定常運転を行う。言い換えれば、燃料電池4の発電動作に応じて燃料6を燃料改質器1に供給する。その際、ポンプ21を作動させ、弁38は開き、弁39aは閉じる。弁24は余剰の改質ガス23が生じる場合、必要に応じて開かれる。サブ弁9は開いたままでも良く、閉じて良い。

#### 【0032】

燃料電池システムの停止時には、下記の手順をとる。

(1) まず、水蒸気によりパージを数分間行う。そのために、バーナ10を作動させたまま、つまり、弁13は開き、ポンプ15は作動させたまま、メイン弁8を閉じ、ポンプ21を停止して、燃料改質器1に水蒸気のみ流す。その際、弁38は閉じ、弁39aは開いて、水蒸気を燃料電池4のアノード18からシステム排ガス路27に排出する。従って、燃料改質器1、CO変成触媒器2、PROX触媒器3及び燃料電池4の残留物質は水蒸気により綺麗に洗い流され、排除される。また、サブ弁9は開き、微量だけ燃料6を水蒸気に混入させ、機内の酸化防止を図る。弁24は好ましくは閉じておく。

(2) 水蒸気によるパージ中、燃料改質器1を例えば500°Cまで降温させる。

(3) 燃料改質器1が降温したら、水蒸気によるパージを終了する。つまり、サブ弁9及び弁12を閉じる。

(4) 次に、水蒸気によるパージのためにシステム内に残留した水分を、不活性ガスを用いてパージする。そのために、弁30aを開いてバーナ排ガス25の一部を酸素吸着剤28に加え、バーナ排ガス25中の酸素を酸素吸着剤28で吸着して取り除く。これにより、酸素が取り除かれた不活性ガス40が生成される。不

活性ガス 40 でパージを行うため、弁 32 を開く。不活性ガス 40 は燃料改質器 1 から、CO 変成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池 4 を流れ、アノード 18 から弁 39a を介してシステム排ガス路 27 に排出する。これにより、燃料改質器 1、CO 変成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池 4 に残留した水分が綺麗に排除される。不活性ガス 40 の生成に際し、凝縮器 34 を作動させ、バーナ排ガス 25 を凝縮器 34 に通して冷却することで、水分を除去している。これにより、乾燥した不活性ガス 40 が得られる。また、ポンプ 35 を作動させ、不活性ガス 40 の風量を上げている。

(5) 不活性ガス 40 によるパージが終了したら、バーナ 10 を停止し、燃料電池システムを自然冷却する。また、弁 30a 及び弁 32 を閉じ、凝縮器 34 及びポンプ 35 を停止する。

#### 【0033】

酸素を吸着した酸素吸着剤 28 はいずれ酸素吸着機能が飽和するので、次のパージ時までこれを H<sub>2</sub> 雰囲気中で還元して、再使用する。本例では、燃料電池システムの次の運転中、言い換えれば次の改質運転時に、弁 37a を開いて使用後の余剰改質ガス 22 または未使用の余剰改質ガス 23 を弁 37a と管路 37b で取り込み、酸素吸着剤 28 に加えることで、還元させている。その際、ヒータ 33 を作動させて酸素吸着剤 28 を約 200°C に昇温させ (Cu の場合)、還元効率を上げている。還元終了後はヒータ 33 を停止する。また、凝縮器 34 を作動させて余剰改質ガス 22、23 中の水分を除去し、還元効率を上げている。また、ポンプ 35 を作動させて、余剰改質ガス 22、23 の風量を上げている。酸素吸着剤 28 の還元を使用した後の余剰改質ガス 22、23 は、適宜な経路によりバーナ 10 に戻したり、あるいは、弁 32 を開いて改質触媒層 7 に戻すと良い。

#### 【0034】

バーナ 10 は一般にバーナ排ガス 25 が約 2% の酸素を含むように調整される。そこで一例として、内容積が数リットルの燃料電池システムを仮定し、その数倍例えば 10 リットルの不活性ガス 40 でパージを行う場合を考える。今、約 2% の酸素をバーナ排ガス 25 から除去し、得られた不活性ガス 40 を約 10 リッ

トル/分の流量で1分間流す場合を考えると、約0.01モル(=10リットル×0.02/22.4)の酸素吸着が必要である。従って、酸素吸着剤28としてCuを用いる場合、約1.3gのCuが必要となる。

## 【0035】

## [試験例]

図2に例示する試験装置を用い、次の表1に示す試験条件下で、酸素吸着試験を行った。図2に示す試験装置では、酸素吸着剤28をCu/Zn混合物とし、Cu/Zn混合物を20cc、容器に充填し、酸素吸着時のガスAと還元時のガスBを切り換えて酸素吸着剤28に導入し、酸素吸着剤28出口にO<sub>2</sub>計(酸素濃度センサ)を取付けて酸素濃度を計測するようにしている。この試験の結果を次の表2に示し、また、図3に、酸素吸着試験時の酸素吸着剤出口ガス中の酸素濃度変化を示す。図3中、縦軸は酸素濃度(%)、横軸は時間(分)であり、ガス流量は600リットル、SV値は5000(1/h)に固定し、吸着温度を100°C、200°C、300°Cの3種類に選定している。

【表1】

試験条件の表1

ガス種	試験区分	吸着剤温度 (°C)	ガス流量 (ℓ/h)	SV値(1/h)	ガス組成
A	酸素吸着 試験	100、 200、 300	100、 600	5000、 30000	O <sub>2</sub> : 2% CO <sub>2</sub> : 10% H <sub>2</sub> O : 3% 残り : N <sub>2</sub>
B	還元試験	200	600	30000	H <sub>2</sub> : 3% 残り : N <sub>2</sub>

【表 2】

試験結果の表 2

試験回数	1	2	3
SV 値 (1/h)	5 0 0 0	5 0 0 0	5 0 0 0
酸素吸着温度 (° C)	3 0 0	2 0 0	1 0 0
酸素吸着量 (ℓ)	1. 6 2	1. 1 8	0. 7 1
酸素吸着時の 最低酸素濃度 (%)	0 (3 2 分間)	0 (2 4 分間)	0 (1 4 分間)

## 【0036】

この試験では、図 2 に示した試験装置により、吸着温度 100° C、200° C、300° C で酸素吸着試験を行い、酸素吸着剤 28 入口での酸素吸着時のガス A の組成は、O<sub>2</sub> : 2 %、CO<sub>2</sub> : 10 %、H<sub>2</sub>O : 3 %、残りは N<sub>2</sub> といった、バーナ排ガス 25 を模擬したガスとした。酸素吸着剤 28 でのガスの滞留時間は、SV : 5, 000 (1/h) の条件を主体に行い、吸着温度による影響を確認した。その結果、吸着温度 100° C では酸素吸着剤 28 出口でのガス中の酸素濃度がゼロである時間が 14 分間、吸着温度 200° C では酸素吸着剤 28 出口でのガス中の酸素濃度がゼロである時間が 24 分間、吸着温度 300° C では酸素吸着剤 28 出口でのガス中の酸素濃度がゼロである時間が 32 分間続いた。この結果より、バーナ排ガスに酸素吸着剤を加えて酸素を取り除くことで不活性ガスを生成すること、並びに、この不活性ガスを燃料電池システムをパージに用いることが、燃料電池システム内の不活性ガスパージに適していることが実証できた。

## 【0037】

本第 1 の実施の形態によれば、下記の効果がある。

- (1) バーナ排ガス 25 中の酸素を酸素吸着剤 28 で取り除くので、従来に比べて酸素が少ない（実質的にゼロ）不活性ガス 40 を生成できる。
- (2) 不活性ガス 40 を生成しながらパージを行うので、従来のような不活性ガス貯蔵用タンクは不要となり、従来に比べて省スペース化、低コスト化が可能である。

- (3) 水蒸気でパージを行った後に不活性ガス 40 でパージすることにより、パージが短時間で済み、また、不活性ガス 40 は少量で良く、酸素吸着剤 28 も僅かで良い。
- (4) 酸素を吸着した酸素吸着剤 28 を還元することにより、何回も再使用が可能である。
- (5) 酸素吸着剤 28 を燃料電池システムが排出するアノード排ガス 22、23 で還元することにより、特別な還元剤が不要である。
- (6) 起動時や水蒸気によるパージの際、改質対象の燃料を水蒸気に微量混入させることにより、水蒸気で機内が酸化されることがなくなる。

#### 【0038】

なお、本例では最初に水蒸気を用いて残留物質をパージしているが、水蒸気を用いず、始めから不活性ガス 40 でパージするようにしても、何ら差し支えない。アノード排ガス路 36 と管路 37b との接続点は、弁 38 より上流側であっても良い。

#### 【0039】

[第2の実施の形態：酸素吸収液使用]

図4に、本発明の第2の実施の形態に係る燃料電池システムを示す。図4において、燃料電池システムは燃料改質器1と、CO変成触媒器2と、PROX触媒器3と、燃料電池4、酸素吸収液を使用した不活性ガス生成装置5Bを備えている。

#### 【0040】

本例(図4)の燃料電池システムは、図1のものと比べると、不活性ガス生成装置5Bが酸素吸着剤28に代えて酸素吸収液41を使用した点と、ヒータ33、弁37a及び管路37bを省いた点が異なり、他は同じである。従って、図4中で、図1中と同じ機能のものには同一符号を付し、説明の重複を省く。

#### 【0041】

不活性ガス生成装置5Bは主として酸素吸収液41で構成される。酸素吸収液41は適宜なタンク(容器)42に充填されており、バーナ排ガス路29から弁30aと管路30bを介してバーナ排ガス25の一部または全量が取り込まれ、

タンク 4 2 の入口から酸素吸収液 4 1 に加えられる。タンク 4 2 の出口は、管路 3 1 と弁 3 2 を介して燃料改質器 1 に接続されている。

#### 【0 0 4 2】

酸素吸収液 4 1 としては酸素吸収機能を持つ液体であれば何でもと良く、例えば  $\text{NaSO}_3$  が使用される。

#### 【0 0 4 3】

酸素吸収液 4 1 としてを  $\text{NaSO}_3$  (亜硫酸ナトリウム) を用いる場合、 $\text{NaSO}_3 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NaSO}_4$  なる酸化反応で、酸素がバーナ排ガス 2 5 から吸収されて除去される。

#### 【0 0 4 4】

弁 3 0 a と酸素吸収液 4 1 のタンク 4 2 の入口との間の管路 3 0 b には、凝縮器 3 4 とポンプ 3 5 が順に接続されている。

#### 【0 0 4 5】

アノード排ガス路 3 6 には、未使用の余剰改質ガス 2 3 を回収する部分より下流側にて、弁 3 8 が設けられている。また、この弁 3 8 より上流側にて、弁 3 9 a と管路 3 9 b が設けられている。アノード排ガス路 3 6 はこの弁 3 9 a と管路 3 9 b を通して、システム排ガス路 2 7 に接続されている。

#### 【0 0 4 6】

燃料電池システムの起動時には、下記の手順をとる。

- (1) 最初は、燃料改質器 1 を空焚きして昇温させる。つまり、弁 1 3 を開き、ポンプ 1 5 を作動させて、燃料改質器 1 のバーナ 1 0 のみ動作させる。メイン弁 8、サブ弁 9、弁 1 2、弁 3 0 a 及び弁 3 2 は閉じ、凝縮器 3 4 及びポンプ 3 5 は停止しておく。弁 1 7、弁 2 4、弁 3 8、弁 3 9 a 及びポンプ 2 1 については基本的には不問であるが、ここでは、弁 1 7、2 4、3 8、3 9 a も閉じ、ポンプ 2 1 も停止しておくものとする。
- (2) 燃料改質器 1 の昇温途中は、弁 1 2 を開いて水蒸気を燃料改質器 1 内に流し、燃料改質器 1 の昇温を促進する。その際、水蒸気で機内が酸化されるのを防止するため、サブ弁 9 を開き、機内の酸化防止に足る微量だけ燃料 6 を水蒸気に混入させる。また、弁 1 7 と弁 3 9 a を開き、水蒸気をアノード排ガス路 3 6 に

排出する。

(3) 燃料改質器 1 の昇温が完了したら、メイン弁 8 を開き、定常運転を行う。言い換えれば、燃料電池 4 の発電動作に応じて燃料 6 を燃料改質器 1 に供給する。その際、ポンプ 21 を作動させ、弁 38 は開き、弁 39 a は閉じる。弁 24 は余剰の改質ガス 23 が生じる場合、必要に応じて開かれる。サブ弁 9 は開いたままでも良く、閉じてもいい。

#### 【0047】

燃料電池システムの停止時には、下記の手順をとる。

- (1) まず、水蒸気によりパージを数分間行う。そのために、バーナ 10 を作動させたまま、つまり、弁 13 は開き、ポンプ 15 は作動させたまま、メイン弁 8 を閉じ、ポンプ 21 を停止して、燃料改質器 1 に水蒸気のみ流す。その際、弁 38 は閉じ、弁 39 a は開いて、水蒸気を燃料電池 4 のアノード 18 からシステム排ガス路 27 に排出する。従って、燃料改質器 1、CO 変成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池 4 の残留物質は水蒸気により綺麗に洗い流され、排除される。また、サブ弁 9 は開き、微量だけ燃料 6 を水蒸気に混入させ、機内の酸化防止を図る。弁 24 は好ましくは閉じておく。
- (2) 水蒸気によるパージ中、燃料改質器 1 を例えば 500°C まで降温させる。
- (3) 燃料改質器 1 が降温したら、水蒸気によるパージを終了する。つまり、サブ弁 9 及び弁 12 を閉じる。
- (4) 次に、水蒸気によるパージのためにシステム内に残留した水分を、不活性ガスを用いてパージする。そのために、弁 30 a を開いてバーナ排ガス 25 の一部を酸素吸収液 41 内に通気し、バーナ排ガス 25 中の酸素を酸素吸収液 41 で吸収して取り除く。これにより、酸素が取り除かれた不活性ガス 40 が容器 42 の気相部（液上空間）に生成される。不活性ガス 40 でパージを行うため、弁 32 を開く。不活性ガス 40 は燃料改質器 1 から、CO 変成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池 4 を流れ、アノード 18 から弁 39 a を介してシステム排ガス路 27 に排出する。これにより、燃料改質器 1、CO 変成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池 4 に残留した水分が綺麗に排除される。不活性ガス 40 の生成に際し、凝縮器 34 を作動させ、バーナ排ガス 25 を凝縮器 34 に通して冷却

することで、水分を除去している。これにより、乾燥した不活性ガス 40 が得られる。また、ポンプ 35 を作動させ、不活性ガス 40 の風量を上げている。

(5) 不活性ガス 40 によるパージが終了したら、バーナ 10 を停止し、燃料電池システムを自然冷却する。また、弁 30 a 及び弁 32 を閉じ、凝縮器 34 及びポンプ 35 を停止する。

#### 【0048】

酸素を吸収した酸素吸収液 41 はいずれ飽和して酸素吸収能力がなくなるので、飽和に近づいた時点を見計らって次のパージ時までには、新しい酸素吸収液と交換しておく。例えば、約 1 年または数年毎といった定期的に交換する。使用済みの酸素吸収液 41 は硫酸ナトリウムとなるので、使用後、肥料として再利用することができる。

#### 【0049】

一例として、第 1 の実施の形態と同様、約 2 % の酸素をバーナ排ガス 25 から除去し、得られた不活性ガス 40 を約 10 リットル／分の流量で 1 分間流す場合を考えると、1 回のパージ当たり約 0.01 モル ( $= 10 \text{ リットル} \times 0.02 / 22.4$ ) の酸素吸収が必要である。例えば、燃料電池システムを 1 日当たり 1 回停止すると、365 回／年となり、1 年間の必要酸素吸収量は 3.65 モル ( $= 0.01 \text{ モル} \times 365$ ) となる。従って、酸素吸収液 41 として亜硫酸ナトリウム ( $\text{NaSO}_3$ ) を使用する場合、1 年間で必要な亜硫酸ナトリウム (分子量  $M_w = 126 \text{ g/モル}$ ) は酸素の 2 倍であり、7.3 モル (約 920 g) となる。そして、20 wt % の水溶液とすると、約 4.6 リットルの酸素吸収液で良いことになる。また、酸素吸収液タンク 42 の容量は、約 6 ~ 10 リットルで良いことになる。

#### 【0050】

本第 2 の実施の形態によれば、下記の効果がある。

(1) バーナ排ガス 25 中の酸素を酸素吸収液 41 で取り除くので、従来に比べて酸素が少ない (実質的にゼロ) の不活性ガス 40 を生成できる。

(2) 水蒸気でパージを行った後に不活性ガス 40 でパージすることにより、パージが短時間で済み、また、不活性ガス 40 は少量で良く、酸素吸収液 41 も僅か



で良い。

(3) 起動時や水蒸気によるパージの際、改質対象の燃料を水蒸気に微量混入させることにより、水蒸気で機内が酸化されることがなくなる。

#### 【0051】

本第2の実施の形態でも最初に水蒸気を用いて残留物質をパージしているが、水蒸気を用いず、始めから不活性ガス40でパージするようにしても、何ら差し支えない。

#### 【0052】

[第3の実施の形態：アミン液使用]

図5に、本発明の第3の実施の形態に係る燃料電池システムを示す。図5において、燃料電池システムは燃料改質器1と、CO変成触媒器2と、PROX触媒器3と、燃料電池4、酸素吸収液を使用した不活性ガス生成装置5Cを備えている。

#### 【0053】

本例(図5)の燃料電池システムは、図1のものと比べると、不活性ガス生成装置5Cが酸素吸着剤28に代えてアミン液43を使用した点と、弁30a及び管路30bがない点と、凝縮器34がアミン液43の出側に設置されている点と、弁37c、圧力調整弁44、弁45a及び管路45bが追加された点と、凝縮器34を不活性ガス生成装置5Cの下流側に配置した点が異なり、他は同じである。従って、図5中で、図1中と同じ機能のものには同一符号を付し、説明の重複を省く。

#### 【0054】

不活性ガス生成装置5Cは主としてアミン水溶液43とヒータ33で構成される。アミン水溶液43は適宜なタンク42に充填されており、アノード排ガス路36から弁37aと管路37b、弁37c及びポンプ35を介してアノード排ガス(余剰改質ガス22または23)の一部が取り込まれ、タンク42の入口からアミン水溶液43内に通気される。ヒータ33には交流電源(AC)で作動するものを用いている。

#### 【0055】

アミンとしては、1級アミンなど、各種のアミンなどが使用される。

【0056】

1級アミンを用いる場合、 $2\text{RNH}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow (\text{RNH}_3) + (\text{RNHCOO})^-$  という炭酸ガス吸収反応が、温度：常温～50℃、大気圧の条件下で起こる。また、温度：120℃、圧力：0.8 Kg/cm<sup>2</sup> Gの条件下で、 $(\text{RNH}_3) + (\text{RNHCOO})^- \rightarrow 2\text{RNH}_2 + \text{CO}_2$  という炭酸ガス放散反応が起こる。

【0057】

タンク42内の気相部（液上空間）は、管路31と弁32を介して燃料改質器1に接続されている。また、管路31には、圧力調整弁44と凝縮器34が順に接続されている。

【0058】

アノード排ガス路36には、未使用の余剰改質ガス23を回収する部分より下流側にて、弁38が設けられている。また、この弁38より上流側にて、弁39aと管路39bが設けられている。アノード排ガス路36はこの弁39aと管路39bを通して、システム排ガス路27に接続されている。

【0059】

更に、アノード排ガス路36には、弁37aを介してアノード排ガス（余剰改質ガス22または23）をアミン水溶液43へ取り出す部分よりも下流側にて、弁45aと管路45bを介してタンク42の気相部が接続されている。

【0060】

燃料電池システムの起動時には、下記の手順をとる。

(1) 最初は、燃料改質器1を空焚きして昇温させる。つまり、弁13を開き、ポンプ15を作動させて、燃料改質器1のバーナ10のみ動作させる。メイン弁8、サブ弁9及び弁12は閉じ、凝縮器34及びポンプ35は停止しておく。弁17、弁24、弁32、弁37a、弁37c、弁38、弁39a、圧力調整弁44、弁45a及びポンプ21については基本的には不問であるが、ここでは、これらの弁17、24、32、37a、37c、38、39a、45aも閉じ、ポンプ21も停止しておくものとする。

(2) 燃料改質器 1 の昇温途中は、弁 12 を開いて水蒸気を燃料改質器 1 内に流し、燃料改質器 1 の昇温を促進する。その際、水蒸気で機内が酸化されるのを防止するため、サブ弁 9 を開き、機内の酸化防止に足りる微量だけ燃料 6 を水蒸気に混入させる。また、弁 17 と弁 39 a を開き、水蒸気をアノード排ガス路 36 に排出する。

(3) 燃料改質器 1 の昇温が完了したら、メイン弁 8 を開き、定常運転を行う。言い換えれば、燃料電池 4 の発電動作に応じて燃料 6 を燃料改質器 1 に供給する。その際、ポンプ 21 を作動させ、弁 38 は開き、弁 39 a は閉じる。弁 24 は余剰の改質ガス 23 が生じる場合、必要に応じて開かれる。サブ弁 9 は開いたままでも良く、閉じても良い。

#### 【0061】

燃料電池システムの運転中は、下記の手順をとる。

(1) 弁 37 a と弁 37 c を開く、ポンプ 35 を作動させて、アノード排ガス（使用後の改質ガス）22 の一部または全部をアミン水溶液 43 内に通気し、炭酸ガス吸収反応により、アミン液 43 に  $\text{CO}_2$ （炭酸ガス）を吸収させる。このとき、弁 45 a を開いておき、アミン水溶液 43 に吸収されなかったガス（ $\text{N}_2$  や  $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、余剰  $\text{CO}_2$  など）を、アノード排ガスをアミン水溶液 43 へ取り出す部分よりも下流側にて、アノード排ガス路 36 に戻して、リサイクル使用する。

(2)  $\text{CO}_2$  の必要量吸収が終了した後は、弁 37 a、弁 37 c 及び弁 45 a を閉じておく。

(3) なお、アノード排ガス 22 はその中に約 50% の  $\text{CO}_2$  が含まれているのでアミン液 43 に  $\text{CO}_2$  を吸収させる原料として好適であるが、未使用の改質ガス 23 も  $\text{CO}_2$  をふくむから、これをアミン水溶液 43 内に通気して  $\text{CO}_2$  を吸収させることも可能である。

#### 【0062】

燃料電池システムの停止時には、下記の手順をとる。

(1) まず、水蒸気によりパージを行う。そのために、バーナ 10 を作動させたまま、つまり、弁 13 は開き、ポンプ 15 は作動させたまま、メイン弁 8 を閉じ、

ポンプ 21 を停止して、燃料改質器 1 に水蒸気のみ数分間流す。その際、弁 38 は閉じ、弁 39 a は開いて、水蒸気を燃料電池 4 のアノード 18 からシステム排ガス路 27 に排出する。従って、燃料改質器 1、CO 変成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池 4 の残留物質は水蒸気により綺麗に洗い流され、排除される。また、サブ弁 9 は開き、微量だけ燃料 6 を水蒸気に混入させ、機内の酸化防止を図る。弁 24 は好ましくは閉じておく。

(2) 水蒸気によるパージを終了した後、弁 12 を閉じ水蒸気を止める。また、サブ弁 9 を閉じる。

(3) 次に、弁 13 を閉じてバーナ 10 に空気のみ通し、燃料改質器 1 を 500 °C 以下まで冷却する。冷却後、ポンプ 15 を停止する。

(4) その後、ヒータ 33 を作動させて、CO<sub>2</sub> を吸収しているアミン水溶液 43 を加熱する。アミン水溶液 43 が 120 °C まで昇温すると、タンク 42 内は蒸気圧で 0.8 Kg/cm<sup>2</sup>G となり、炭酸ガス放散反応が起こる。これにより、CO<sub>2</sub> が不活性ガス 40 として生成される。

(5) 弁 32 を開き、加熱によって放散した CO<sub>2</sub> ガスを燃料改質器 1 の改質触媒層 7 に通気し、パージを行う。不活性ガス 40 は燃料改質器 1 から、CO 変成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池 4 を流れ、アノード 18 から弁 39 a を介してシステム排ガス路 27 に排出する。これにより、燃料改質器 1、CO 変成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池 4 に残留した水分が綺麗に排除される。

(6) このとき、圧力調整弁 44 により、0.8 Kg/cm<sup>2</sup> で CO<sub>2</sub> ガスが放出するように、圧力調整をしておく。

(7) また、放出した CO<sub>2</sub> ガス中の水分を回収するため、凝縮器 34 を作動させ、放出した CO<sub>2</sub> ガスを冷却して水分を分離し、同時に、分離した水分 46 を容器 43 に戻し、リサイクル使用する。水分 46 の回収により、乾燥した CO<sub>2</sub> ガスが得られる。

(8) 不活性ガス (CO<sub>2</sub>) 40 によるパージが終了したら、燃料電池システム全体を停止する。言い換えれば、ヒータ 33 及び凝縮器 34 を停止し、弁 32 を閉じる。

## 【0063】

ここで、アミンの必要量について述べる。一例として、1回のパージあたりに必要なCO<sub>2</sub>ガスの放出量を1モル（22.4リットル）と仮定する。この場合、1回当たり1モルのCO<sub>2</sub>ガスを吸収するのに必要なアミンは、アミン種をMEA（分子量61）とすると、酸素アミン量は2モル（122g）となる。2モルを50wt%の水溶液とすると、約250ミリリットルの水溶液が必要となる。ここで、気相部を含んで容器42の容量を600ミリリットルとすると、容器42寸法は50mmφ×300mmHで良いことになり、液面高さは約130mmとなる。

## 【0064】

本第3の実施の形態によれば、下記の効果がある。

- (1) アノード排ガス22中のCO<sub>2</sub>をアミン水溶液43で吸収し、その後加熱してCO<sub>2</sub>を取り出すので、従来に比べて酸素がゼロの不活性ガス（CO<sub>2</sub>）40を生成できる。
- (2) 水蒸気でパージを行った後に不活性ガス40でパージすることにより、パージが短時間で済み、また、不活性ガス40は少量で良く、アミン水溶液43も僅かで良い。
- (3) アミンのCO<sub>2</sub>吸収、CO<sub>2</sub>放散は、半永久的な耐久性を持つ。
- (4) アミン水溶液43に通したガスをアミン水溶液液に通さなかった残りのアノード排ガス22に戻すことにより、バーナ用燃料に再利用することができる。
- (5) アミン水溶液43から取り出したCO<sub>2</sub>中の水分を回収し、アミン水溶液に戻すことにより、アミン水溶液43に外部から水分を補給する必要がなくなる。
- (6) 起動時や水蒸気によるパージの際、改質対象の燃料を水蒸気に微量混入させることにより、水蒸気で機内が酸化されることがなくなる。
- (7) 水蒸気によるパージの終了後から不活性ガス（CO<sub>2</sub>）40によるパージの開始までの間にバーナ10に空気のみ流し、燃料改質器1の温度を水蒸気によるパージ終了時よりも下げることにより、CO<sub>2</sub>（不活性ガス）40によるパージを好適に行うことができる。
- (8) 上述した効果は、アノード排ガス22の代わりに未使用の改質ガス23を使

用した場合も同様に得られる。

#### 【0065】

本第3の実施の形態でも最初に水蒸気を用いて残留物質をパージしているが、水蒸気を用いず、始めから不活性ガス40でパージするようにしても、何ら差し支えない。アノード排ガス路36と管路37bとの接続点は、弁38より下流側であっても良い。

#### 【0066】

[第4の実施の形態：酸素吸着剤の燃料改質器内設置]

前述した第1の実施の形態(図1)では、燃料改質器1とCO変成触媒器2とPROX触媒器3とを含む燃料改質器全体の外部に、酸素吸着剤28が設置されているが、燃料改質器全体の内部に酸素吸着剤28を設置することも可能である。以下、この形態を第4の実施の形態と呼ぶ。

#### 【0067】

図6に、本発明の第4の実施の形態に係る燃料電池システムを示す。図6において、燃料電池システムは燃料改質器1と、CO変成触媒器2と、PROX触媒器3と、燃料電池4と、酸素吸着剤を使用した不活性ガス生成装置5Aを備えている。

#### 【0068】

本例(図6)の燃料電池システムは、図1のものと比べると、酸素吸着剤28の設置場所と、ヒータ33、弁37a及び管路37bを省いた点が異なり、他は同じである。従って、図6中で、図1中と同じ機能のものには同一符号を付し、説明の重複を省く。

#### 【0069】

不活性ガス生成装置5Aを構成する酸化還元が繰り返し可能な酸素吸着剤28は、本第4の実施の形態では、燃料改質器1とCO変成触媒器2とPROX触媒器3とを含む燃料改質器全体の内部、特に、燃料改質器1とCO変成触媒器2との間、言い換えれば、改質触媒層7とCO変成触媒層との間に設置され、適宜な容器に充填されている。酸素吸着剤28の容器入口と同出口は、適宜な管路を介して燃料改質器1とCO変成触媒器2にそれぞれ接続されている。

## 【0070】

バーナ排ガス路29は、弁30a、管路30b、凝縮器34、ポンプ35、管路31及び弁32介して、燃料改質器1の改質触媒層7に接続されている。

## 【0071】

従って、パージ時には、弁30a及び弁32を開くことにより、バーナ排ガス25の一部または全量がバーナ排ガス路29から、弁30a、管路30b、凝縮器34、ポンプ35、管路31及び弁32介して燃料改質器1の改質触媒層7に取り込まれ、この改質触媒層7を経て、容器入口から酸素吸着剤28に加えられる。バーナ排ガス25は、その中の酸素を酸素吸着剤28が吸着して除去することによって不活性ガス40となり、CO変成触媒器2、PROX触媒器4及び燃料電池4に順に送られる。改質運転時には、弁30a及び弁32は閉じられ、改質触媒層7で生成した改質ガスは、容器入口から酸素吸着剤28に加えられ、この酸素吸着剤28を経て、CO変成触媒器2に与えられる。

## 【0072】

ここで、改質触媒層7には、パージ時に、酸素を含有するバーナ排ガス25が流通するが、改質触媒層7はCO変成反応に用いられるLTS触媒等のCO変成触媒とは異なり、酸素によって劣化することはない、問題ない。また、酸素によって劣化することがない改質触媒層7の後流（下流）であって、かつ、酸素によって劣化しやすいCO変成触媒層の前で、酸素吸着剤28によりバーナ排ガス25から酸素が吸着されて除去されるので、CO変成触媒層には酸素が除去された不活性ガス40が流通することとなり、CO変成触媒を劣化させることがない。更に、酸素吸着剤28は、改質運転時に、改質触媒層7からの改質ガスが流通することにより還元される。その際、前述の試験結果から酸素を完全に吸着して除去できる吸着温度及び適正還元温度は200°C～300°Cであったことから、CO変成触媒層の前流（上流）側のガス温度が約250°Cに操作されることにより、改質触媒層7とCO変成触媒層との間に酸素吸着剤28を設置すれば、酸素吸着剤28を加熱するための電気ヒータ（図1の符号33参照）等が不要となる。

## 【0073】

燃料電池システムの起動時には、下記の手順をとる。

- (1) 最初は、燃料改質器 1 を空焚きして昇温させる。つまり、弁 13 を開き、ポンプ 15 を作動させて、燃料改質器 1 のバーナ 10 のみ動作させる。メイン弁 8、サブ弁 9、弁 12、弁 30 a 及び弁 32 は閉じ、凝縮器 34 及びポンプ 35 は停止しておく。弁 17、弁 24、弁 38、弁 39 a 及びポンプ 21 については基本的には不問であるが、ここでは、弁 17、24、38、39 a も閉じ、ポンプ 21 も停止しておくものとする。
- (2) 燃料改質器 1 の昇温途中は、弁 12 を開いて水蒸気を燃料改質器 1 内に流し、燃料改質器 1 の昇温を促進する。その際、水蒸気で機内が酸化されるのを防止するため、サブ弁 9 を開き、機内の酸化防止に足りる微量だけ燃料 6 を水蒸気に混入させる。また、弁 17 と弁 39 a を開き、水蒸気をアノード排ガス路 36 からシステム排ガス路 27 に排出する。
- (3) 燃料改質器 1 の昇温が完了したら、メイン弁 8 を開き、定常運転を行う。言い換えれば、燃料電池 4 の発電動作に応じて燃料 6 を燃料改質器 1 に供給する。その際、ポンプ 21 を作動させる。また、弁 38 は開き、弁 39 a は閉じて、アノード排ガス 22 をリサイクル使用すると良い。弁 24 は余剰の改質ガス 23 が生じる場合、必要に応じて開かれる。サブ弁 9 は開いたままでも良く、閉じても良い。

#### 【0074】

燃料電池システムの停止時には、下記の手順をとる。

- (1) まず、水蒸気によりパージを数分間行う。そのために、バーナ 10 を作動させたまま、つまり、弁 13 は開き、ポンプ 15 は作動させたまま、メイン弁 8 を閉じ、ポンプ 21 を停止して、燃料改質器 1 に水蒸気のみ流す。その際、弁 38 は閉じ、弁 39 a は開いて、水蒸気を燃料電池 4 のアノード 18 からシステム排ガス路 27 に排出する。従って、燃料改質器 1、CO 変成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池 4 の残留物質は水蒸気により綺麗に洗い流され、排除される。また、サブ弁 9 は開き、微量だけ燃料 6 を水蒸気に混入させ、機内の酸化防止を図る。弁 24 は好ましくは閉じておく。
- (2) 水蒸気によるパージ中、燃料改質器 1 を例えば 500°C まで降温させる。



(3) 燃料改質器 1 が降温したら、水蒸気によるパージを終了する。つまり、サブ弁 9 及び弁 12 を閉じる。

(4) 次に、水蒸気によるパージのためにシステム内に残留した水分を、バーナ排ガス 25 及び不活性ガス 40 を用いてパージする。そのために、弁 30a 及び弁 32 を開いてバーナ排ガス 25 の一部または全部を燃料改質器 1 に流す。これにより、燃料改質器 1 がバーナ排ガス 25 でパージされ、燃料改質器 1 に残留した水分が綺麗に排除される。前述したように、改質触媒層 7 はバーナ排ガス 25 でパージしても問題ない。酸素吸着剤 28 は、改質触媒層 7 を通ったバーナ排ガス 25 中の酸素を吸着して取り除く。つまり、酸素によって劣化しやすい CO 変成触媒層の前で、酸素吸着剤 28 によりバーナ排ガス 25 から酸素を除去している。これによって酸素が取り除かれた不活性ガス 40 が、CO 変成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池 4 を流れ、アノード 18 から弁 39a を介してシステム排ガス路 27 に排出する。これにより、CO 変成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池 4 に残留した水分が綺麗に排除される。バーナ排ガス 25 を燃料改質器 1 に流す際、凝縮器 34 を作動させ、バーナ排ガス 25 を凝縮器 34 に通して冷却することで、水分を除去している。これにより、乾燥したバーナ排ガス 25 が得られ、その結果、乾燥した不活性ガス 40 が得られる。また、ポンプ 35 を作動させ、バーナ排ガス 25 及び不活性ガス 40 の風量を上げている。

(5) バーナ排ガス 25 及びそれから生成した不活性ガス 40 によるパージが終了したら、バーナ 10 を停止し、燃料電池システムを自然冷却する。また、弁 30a 及び弁 32 を閉じ、凝縮器 34 及びポンプ 35 を停止する。

#### 【0075】

酸素を吸着した酸素吸着剤 28 は、本例では、燃料電池システムの次の運転中、言い換えれば次の改質運転時に、燃料改質器 1 からの改質ガスが酸素吸着剤 28 に加わることで、自動的に還元される。

#### 【0076】

本第 4 の実施の形態によれば、前述した第 1 の実施の形態に加えて、下記の効果がある。

(1) 電気ヒータ 33 等が不要となる。

(2) 酸素吸着剤 28 を燃料改質器 1 からの改質ガスで還元することにより、特別な還元剤が不要である。

#### 【0077】

なお、本第 4 の実施の形態では最初に水蒸気を用いて残留物質をパージしているが、水蒸気を用いず、始めからバーナ排ガス 25 及び不活性ガス 40 でパージするようにしても、何ら差し支えない。

#### 【0078】

前述した第 3 の実施の形態で示した「水蒸気によるパージ終了後、弁 13 を閉じてバーナ 10 に空気のみ通し、燃料改質器 1 を 500°C 以下まで冷却する」という処理を、第 1 または第 2 または第 4 の各実施の形態において採用しても良い。更に、上述した 4 つの実施の形態における各不活性ガス生成方法あるいは不活性ガス生成装置 5A、5B、5C を 1 種類だけ単独に使用して残留物質をパージする他、2 種以上組み合わせて不活性ガスを生成し、パージに用いることも可能である。

#### 【0079】

##### 【発明の効果】

以上、発明の実施の形態とともに具体的に説明したように、第 1 発明の燃料電池システムのパージ方法は、燃料改質器及び燃料電池を有する燃料電池システムの残留物質を不活性ガスでパージする方法において、燃料改質器のバーナ排ガスに酸化還元可能な酸素吸着剤を加えて酸素を取り除くことで、不活性ガスを生成するので、従来に比べて酸素が少ない（実質的にゼロ）の不活性ガスを生成できる。従って、不活性ガスによるパージで CO 変性用の LTS 触媒を劣化させることがない。酸素吸着剤は酸素吸着後、還元することにより何回も再使用可能である。

#### 【0080】

第 2 発明は、酸素吸収剤が酸素吸着剤がクロム Cr、マンガン Mn、鉄 Fe、コバルト Co、ニッケル Ni、銅 Cu、亜鉛 Zn のいずれか 1 種または Cu/Zn 混合物など 2 種以上の組み合わせであることから、酸素を良く吸着することができる。

## 【0081】

第3発明は、燃料改質器のバーナを動作させたまま燃料電池システムを停止し、酸素吸着剤により生成した不活性ガスで残留物質をパージし、その後、バーナを停止するので、不活性ガスを生成しながらパージを行うことができ、従来のような不活性ガス貯蔵用タンクが不要となり、従来に比べて省スペース化、低コスト化が可能である。

## 【0082】

第4発明は、酸素を吸着した酸素吸着剤を、次のパージ時まで、余剰の改質ガスで還元するので、特別な還元剤が不要である。

## 【0083】

第5発明は、酸素を吸着した酸素吸着剤を、次の改質運転時に、改質ガスで還元するので、特別な還元剤が不要である。

## 【0084】

第6発明は、酸素吸着剤を燃料改質器の外部に設置するので、設置場所を自由に定めることができる。

## 【0085】

第7発明は、酸素吸着剤を燃料改質器の改質触媒層とCO変成触媒層との間に設置するので、酸素吸着剤を加熱する格別の手段が不要である。

## 【0086】

第8発明の燃料電池システムのパージ方法は、燃料改質器及び燃料電池を有する燃料電池システムの残留物質を不活性ガスでパージする方法において、燃料改質器のバーナ排ガスを酸素吸収液に通して酸素を取り除くことで、不活性ガスを生成するので、従来に比べて酸素が少ない（実質的にゼロ）の不活性ガスを生成できる。従って、不活性ガスによるパージでCO変性用のLTS触媒を劣化させることがない。

## 【0087】

第9発明は、酸素吸収液がNaSO<sub>3</sub>であるから、酸素を良く吸収することができる。酸素を吸収した後はNaSO<sub>4</sub>となるから肥料として再利用できる。

## 【0088】

第10発明は、燃料改質器のバーナを動作させたまま燃料電池システムを停止し、前記酸素吸収液により生成した不活性ガスで残留物質をパージし、その後、バーナを停止するので、不活性ガスを生成しながらパージを行うことができる。

#### 【0089】

第11発明は、酸素を吸収した酸素吸収液を定期的に新しい酸素吸収液に交換するので、常に酸素吸収能力を維持することができる。

#### 【0090】

第12発明の燃料電池システムのパージ方法は、燃料改質器及び燃料電池を有する燃料電池システムの残留物質を不活性ガスでパージする方法において、燃料電池のアノード排ガスをアミン水溶液に通してCO<sub>2</sub>を吸収させ、その後、アミン水溶液を加熱してCO<sub>2</sub>を取り出すことで、CO<sub>2</sub>を不活性ガスとするので、従来に比べて酸素がゼロの不活性ガス（CO<sub>2</sub>）を生成できる。アミンのCO<sub>2</sub>吸収とCO<sub>2</sub>放散は半永久的な耐久性を持つ。

#### 【0091】

第13発明は、燃料電池システムの運転中に、アノード排ガスをアミン水溶液に通してアノード排ガス中に含まれるCO<sub>2</sub>を吸収させ、燃料電池システムの停止時に、CO<sub>2</sub>を吸収したアミン水溶液を加熱することでCO<sub>2</sub>を取り出すので、不活性ガス（CO<sub>2</sub>）を生成しながらパージを行うことができる。

#### 【0092】

第14発明は、燃料電池システムの停止時に、残留物質を水蒸気でパージし、水蒸気によるパージの終了後に燃料改質器のバーナに空気のみ流し、燃料改質器の温度を水蒸気によるパージ終了時よりも下げ、次いで、残留物質を不活性ガスでパージするので、パージが短時間で済み、また、不活性ガス（CO<sub>2</sub>）は少量で良く、アミン水溶液も僅かで良い。また、水蒸気によるパージで残った水分も空気除去できるから、不活性ガス（CO<sub>2</sub>）はより少量で済む。

#### 【0093】

第15発明は、アミン水溶液に通したガスをアミン水溶液液に通さなかった残りのアノード排ガスに戻すので、バーナ用燃料に再利用することができる。

#### 【0094】

第16発明は、アミン水溶液から取り出したCO<sub>2</sub>中の水分を回収し、アミン水溶液に戻すので、アミン水溶液に外部から水分を補給する必要がなくなる。

【0095】

第17発明は、残留物質を、まず水蒸気でパージし、次いで不活性ガスでパージするので、パージが短時間で済み、また、不活性ガスが少量で良い。更に、酸素吸着剤、酸素吸収液、アミン水溶液も僅かで良い。

【0096】

第18発明は、水蒸気で残留物質をパージする際、機内の酸化を防止するに足る微量だけ、改質対象の燃料を水蒸気に混入させるので、機内が水蒸気で酸化されることがない。

【0097】

第19発明は、燃料電池システムを起動する際、最初は、燃料改質器のバーナのみ動作させて燃料改質器を昇温させ、燃料改質器の昇温途中で、水蒸気に機内の酸化を防止するに足る微量だけ改質対象の燃料を混入させ、燃料改質器の昇温完了後、改質対象の燃料を燃料電池の動作に応じて供給するので、燃料改質器の昇温が早く、また機内が水蒸気で酸化されることがない。

【0098】

第20発明の燃料電池システムは、燃料改質器と燃料電池を具備する燃料電池システムにおいて、酸化還元可能な酸素吸着剤を含み、この酸素吸着剤により燃料改質器のバーナ排ガスから酸素を取り除く不活性ガス生成手段を具備するので、従来に比べて酸素が少ない（実質的にゼロ）の不活性ガスを生成できる。従って、不活性ガスによるパージでCO変性用のLTS触媒を劣化させることがない。酸素吸着剤は酸素吸着後、還元することにより何回も再使用可能である。更に、不活性ガスを生成しながらパージを行うことができる。

【0099】

第21発明は、酸素吸収剤がクロムCr、マンガンMn、鉄Fe、コバルトCo、ニッケルNi、銅Cu、亜鉛Znのいずれか1種またはCu/Zn混合物など2種以上の組み合わせであるから、酸素を良く吸着することができる。

【0100】

第22発明は、酸素を吸着した酸素吸着剤を還元する手段を具備するので、酸素吸着剤を何回も再使用することができる。

【0101】

第23発明は、酸素吸着剤が燃料改質器の外部に設置されているので、設置場所が自由である。

【0102】

第24発明は、酸素吸着剤が燃料改質器の改質触媒層とCO変成触媒層との間に設置されているので、酸素吸着剤を加熱する格別の手段が不要である。

【0103】

第25発明の燃料電池システムは、燃料改質器と燃料電池を具備する燃料電池システムにおいて、酸素吸収液を含み、この酸素吸収液により燃料改質器のバーナ排ガスから酸素を取り除く不活性ガス生成手段を具備するので、従来に比べて酸素が少ない（実質的にゼロ）の不活性ガスを生成できる。従って、不活性ガスによるパージでCO変成用のLTS触媒を劣化させることがない。また、不活性ガスを生成しながらパージを行うことができる。

【0104】

第26発明は、酸素吸収液がNaSO<sub>3</sub>であることから、酸素を良く吸収することができる。酸素を吸収した後はNaSO<sub>4</sub>となるから肥料として再利用できる。

【0105】

第27発明の燃料電池システムは、燃料改質器と燃料電池を具備する燃料電池システムにおいて、アミン水溶液及びこのアミン水溶液を加熱する加熱手段を含み、アミン水溶液で燃料電池のアノード排ガスからCO<sub>2</sub>を吸収し、加熱手段でアミン水溶液を加熱してCO<sub>2</sub>を採り出す不活性ガス生成手段を具備するので、従来に比べて酸素がゼロの不活性ガス（CO<sub>2</sub>）を生成できる。アミンのCO<sub>2</sub>吸収とCO<sub>2</sub>放散は半永久的な耐久性を持つ。更に、不活性ガスを生成しながらパージを行うことができる。

【0106】

第28発明は、アミン水溶液に通したガスをアミン水溶液に通さなかった残り

のアノード排ガスに戻す手段を具備するので、バーナ用燃料に再利用することができる。

#### 【0107】

第29発明は、アミン水溶液から取り出したCO<sub>2</sub>を冷却して水分を回収する手段と、回収した水分をアミン水溶液に戻す手段を具備するので、アミン水溶液に外部から水分を補給する必要がなくなる。

#### 【0108】

第30発明は、前記残留物質を水蒸気、次いで不活性ガスでパージするパージ手段を具備するので、パージが短時間で済み、また、不活性ガスが少量で良い。更に、酸素吸着剤、酸素吸収液、アミン水溶液も僅かで良い。

#### 【0109】

第31発明は、機内の酸化を防止するに足る微量だけ改質対象の燃料を水蒸気に混入させる手段を具備するので、機内が水蒸気で酸化されることがない。

#### 【0110】

第32発明は、水蒸気によるパージの終了後から不活性ガスによるパージの開始までの間に燃料改質器のバーナに空気のみ流し、燃料改質器の温度を水蒸気によるパージ終了時よりも下げる手段を具備するので、CO<sub>2</sub>（不活性ガス）によるパージを好適に行うことができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の第1の実施の形態を示す図。

##### 【図2】

酸素吸着及還元の実験装置の例を示す図。

##### 【図3】

酸素吸着試験時の酸素吸着剤出口ガス中の酸素濃度変化を示す図。

##### 【図4】

本発明の第2の実施の形態を示す図。

##### 【図5】

本発明の第3の実施の形態を示す図。

## 【図 6】

本発明の第 4 の実施の形態を示す図。

## 【符号の説明】

- 1 燃料改質器
- 2 CO 変成触媒器
- 3 PROX 触媒器
- 4 燃料電池
- 5 A、5 B、5 C 不活性ガス生成装置
- 6 燃料
- 7 改質触媒層
- 8、9、12、13、17、24、30 a、32、37 a、37 c、38、39 a、45 a 弁
- 10 バーナ
- 11 水
- 14、20 空気
- 15、21、35 ポンプ
- 16 改質ガス
- 18 アノード
- 19 カソード
- 22 アノード排ガス（使用後の改質ガス）
- 23 未使用の改質ガス
- 25 バーナ排ガス
- 26 カソード排空気
- 27 システム排ガス路
- 28 酸素吸着剤
- 29 バーナ排ガス路
- 30 b、31、37 b、39、45 b 管路
- 33 ヒータ
- 34 凝縮器

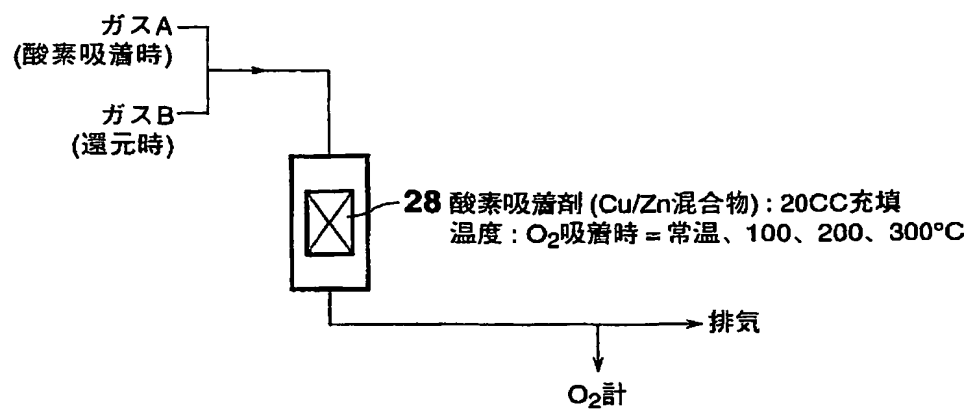


- 3 6 アノード排ガス路
- 4 0 不活性ガス
- 4 1 酸素吸収液
- 4 2 容器
- 4 3 アミン水溶液
- 4 4 圧力調整弁

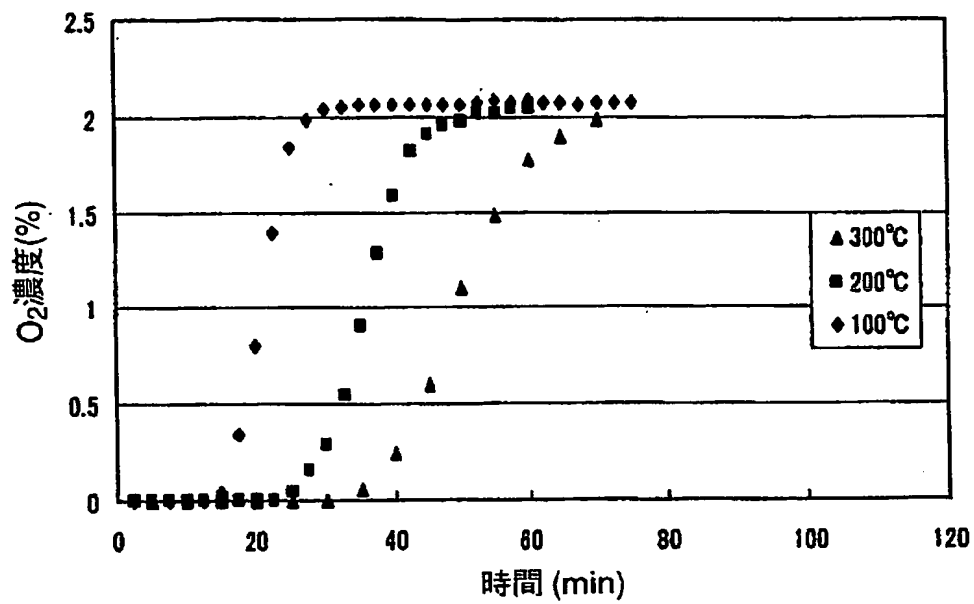


【図 2】

試験装置例

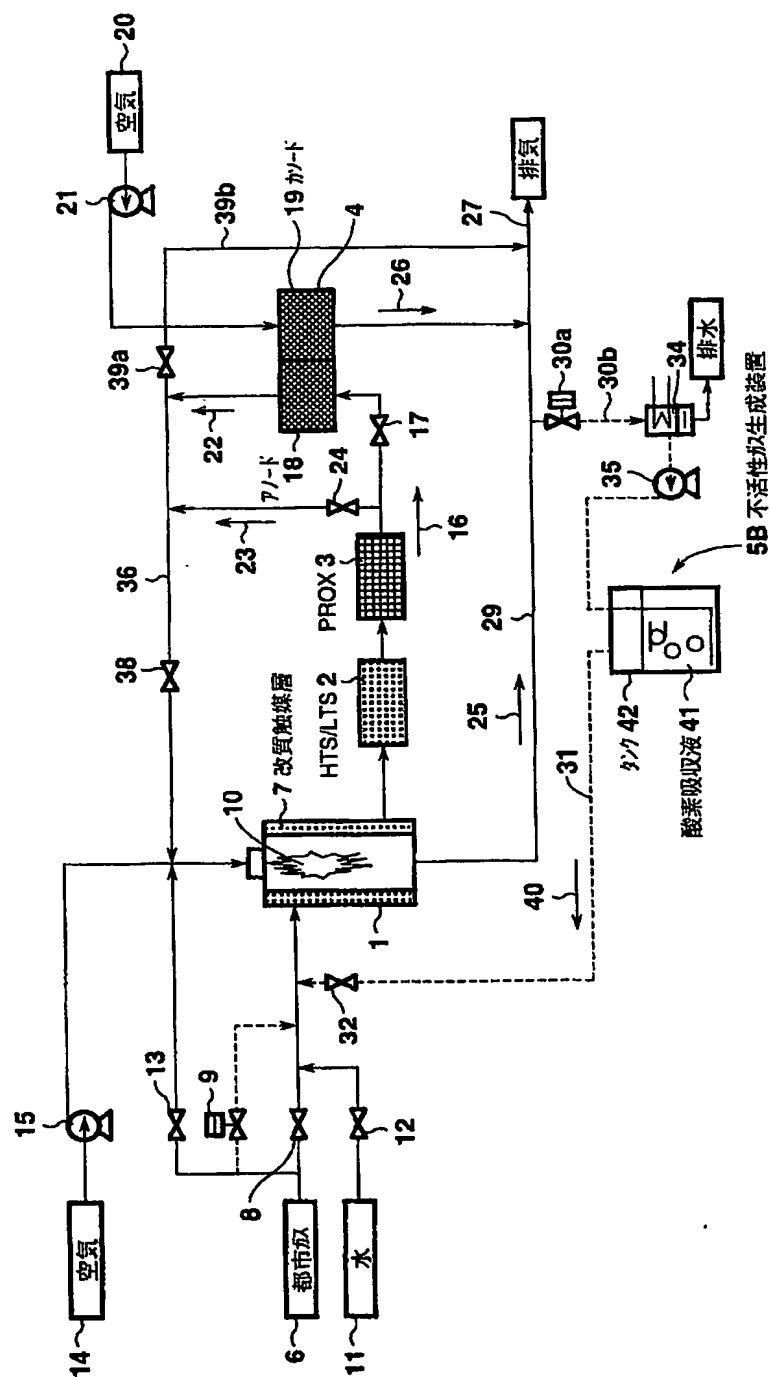


【図 3】

試験時の酸素吸着剤出口ガス中 $O_2$ 濃度変化

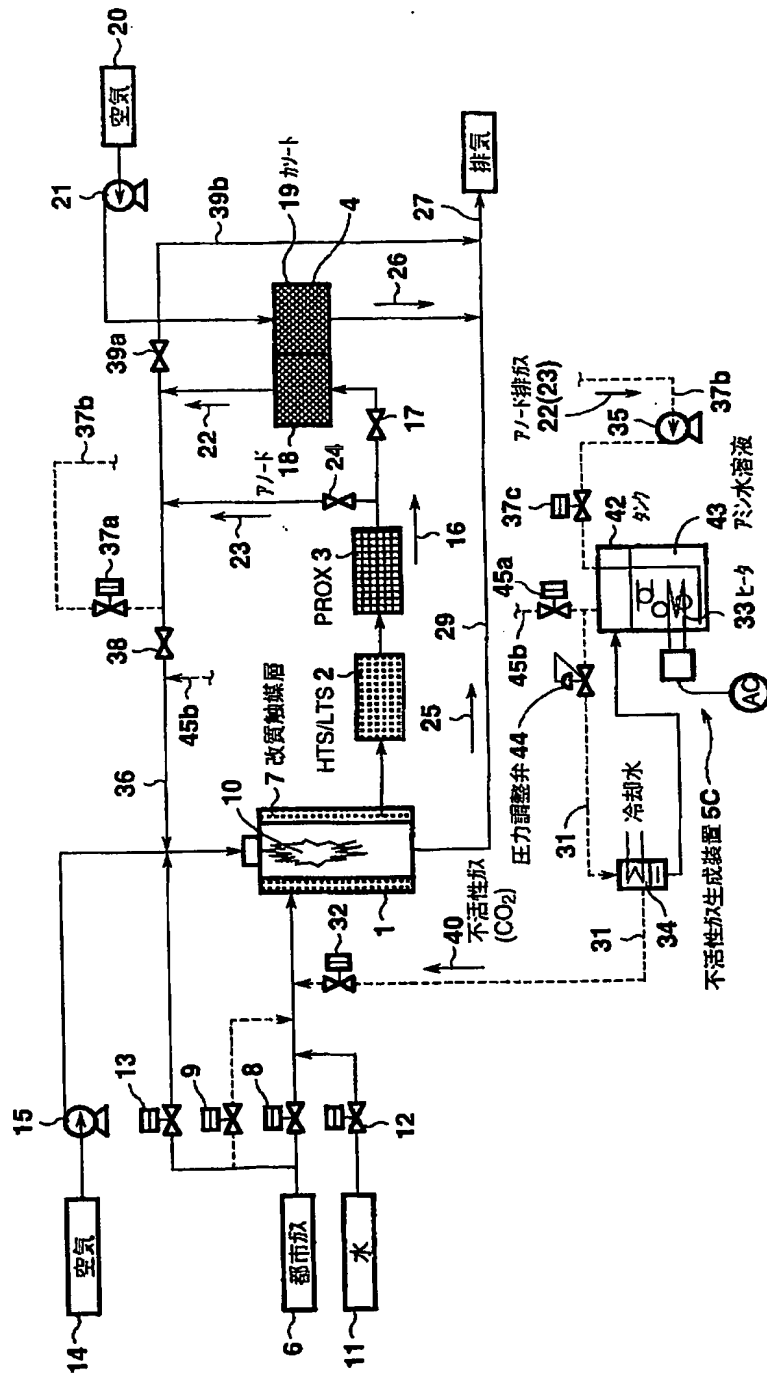
【図 4】

## 第2の実施の形態



【図 5】

第3の実施の形態





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸素を含まない不活性ガスで燃料電池システム内をパージする。

【解決手段】 バーナ排ガス 25 に酸素吸着剤 28 を加えて酸素を取り除き、不活性ガスとする。酸素を吸着した酸素吸着剤 28 はアノード排ガス（使用後の改質ガス）22 で還元し、再使用する。

【選択図】 図 1



2002-130315

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006208]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

氏 名

三菱重工業株式会社

2. 変更年月日

2003年 5月 6日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南二丁目16番5号

氏 名

三菱重工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**